

corr. to US 6,303,201 B1

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-209005

(43) 公開日 平成8年(1996)8月13日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 101/02	L T B			
A 0 1 N 25/10				
59/06	Z			
59/16	Z			
59/20	Z			

審査請求 未請求 請求項の数 6 書面 (全 3 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-54903 ~~★~~

(22) 出願日 平成7年(1995)2月8日

(71) 出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72) 発明者 磯崎 理

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

(72) 発明者 西口 滋朗

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡辺 秀夫

(54) 【発明の名称】 防汚性樹脂組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 抗生物防汚性の優れた樹脂を提供する。この樹脂は防汚塗料等に好適である。

【構成】 一般式、 $R_p - COO - M - OH$  (A)

(式中、 $R_p$  は基体樹脂を、Mは2価の金属原子をそれぞれ示す。) で表わされる分子内に金属カルボキシレートを含む樹脂を有効成分とする防汚性樹脂組成物であり、2価の金属原子は銅、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、鉄から選んだ1または2以上である。

3

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】 一般式



(式中、 $R_p$  は基体樹脂を、 $M$  は 2 価の金属原子をそれぞれ示す。) で表わされる分子内に金属カルボキシレート有する樹脂を有効成分とする防汚性樹脂組成物。

【請求項 2】 2 価の金属原子が銅、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、鉄の中から選んだ 1 または 2 以上である、請求項 1 に記載された樹脂組成物。

【請求項 3】 基体樹脂が酸価 30 ~ 300 のビニル重合体である、請求項 1 または 2 に記載された樹脂組成物。

【請求項 4】 分子内にカルボキシル基を有する樹脂に 2 価の金属の酸化物あるいは水酸化物を少量の水の存在下で反応させることを特徴とする一般式



(式中、 $R_p$  は基体樹脂を、 $M$  は 2 価の金属原子をそれぞれ示す。) で表わされる分子内に金属カルボキシレートを有する樹脂を有効成分とする防汚性樹脂組成物の製造方法。

【請求項 5】 2 価の金属原子が銅、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、鉄の中から選んだ 1 または 2 以上である、請求項 4 に記載された防汚性樹脂組成物の製造方法。

【請求項 6】 基体樹脂が酸価 30 ~ 300 のビニル重合体である、請求項 4 または 5 に記載された防汚性樹脂組成物の製造方法。

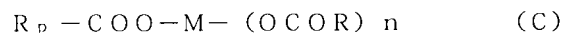
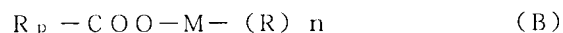
## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、分子内に金属カルボキシレートを有する樹脂を有効成分とする防汚性組成物及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術とその課題】 従来、分子内に金属塩構造を有する樹脂は防汚塗料のバインダーとして研究され、実用化されてきた。最も有名なものが錫のカルボキシレートであるが、このものは毒性が問題となったために、最近では銅や亜鉛のカルボキシレートが用いられている。これらの樹脂の共通点は樹脂中にフリーの水酸基が残存していないことであって、下記一般式 (B) 又は (C) で表わされる。

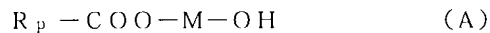


(式中、 $R_p$  は基体樹脂を、 $M$  は 2 価の金属原子を、 $R$  は炭化水素基を、 $n$  は 1 ~ 3 の整数をそれぞれ示す。) 水酸基が存在すると合成時にゲル化してしまうので防汚性樹脂組成物として欠陥を生ずるからである。化合物 (B) の合成はコスト高になり、また、(C) の合成は 2 個以上の水酸基の反応性差が小さいので種々の化合物の混合物になりやすく、精製は非常にコスト高になる。

## 【0003】

【課題を解決するための手段】 本発明は、

「1. 一般式

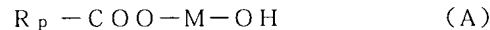


(式中、 $R_p$  は基体樹脂を、 $M$  は 2 価の金属原子をそれぞれ示す。) で表わされる分子内に金属カルボキシレートを有する樹脂を有効成分とする防汚性樹脂組成物。

2. 2 価の金属原子が銅、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、鉄の中から選んだ 1 または 2 以上である、1 項に記載された樹脂組成物。

3. 基体樹脂が酸価 30 ~ 300 のビニル重合体である、1 項または 2 項に記載された樹脂組成物。

4. 分子内にカルボキシル基を有する樹脂に 2 価の金属の酸化物あるいは水酸化物を少量の水の存在下で反応させることを特徴とする一般式



(式中、 $R_p$  は基体樹脂を、 $M$  は 2 価の金属原子をそれぞれ示す。) で表わされる分子内に金属カルボキシレートを有する樹脂を有効成分とする防汚性樹脂組成物の製造方法。

5. 2 価の金属原子が銅、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、鉄の中から選んだ 1 または 2 以上である、4 項に記載された防汚性樹脂組成物の製造方法。

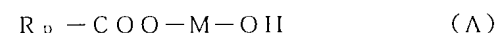
6. 基体樹脂が酸価 30 ~ 300 のビニル重合体である、4 項または 5 項に記載された防汚性樹脂組成物の製造方法。」に関する。

## 【0004】

【作用】 本発明者等は上記の点に鑑み、金属カルボキシレートを有する安価な防汚性樹脂組成物及びその合成方法について鋭意研究した結果、分子内にカルボキシル基を有する樹脂に 2 価の金属の酸化物あるいは水酸化物を少量の水の存在下で反応させることによって上記一般式 (A) の構造を有する樹脂をゲル化させずに合成できることを見だし、本発明を完成するに至った。更に、使用する金属原子が 2 価であるためにイオン結合による 3 次元化がおきても不思議ではないが、驚くべきことにカルボキシル基 1 モルに対し、0.1 ~ 1 モルの範囲で 2 価の金属の酸化物あるいは水酸化物と反応させてもゲル化するようなことはなかった。本発明者は少量の水の存在がイオン結合による 3 次元化を防止していると考えている。

【0005】 水はカルボキシル基 1 モルに対し 0.1 モル以下では構造粘性が発現して樹脂が増粘し、1 モル以上では過剰の水が分離するため、いずれも良好な結果が得られない。また、カルボキシレートが生成していることは、IR スペクトルによって確認した。

【0006】 かくして、本発明によれば、一般式



(式中、 $R_p$  は基体樹脂を、 $M$  は 2 価の金属原子をそれぞれ示す。) で表わされる防汚性樹脂組成物及びその合

成方法が提供される。本発明に用いる 2 価の金属の酸化物あるいは水酸化物としてはどのようなものでも使用可能であるが、コスト、毒性、反応性等の点から銅、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、鉄のいずれかの酸化物あるいは水酸化物が好ましい。

【0007】本発明に用いる分子内にカルボキシル基を有する樹脂としては、ポリエステル、ポリウレタン、天然樹脂、ビニル重合体等のようなものでも使用可能であるが、組成変動の自由度からビニル重合体が好ましい。また、該樹脂の分子量が低分子量であれば、1 分子あたり 1 個のカルボキシル基を含有していても構わないが、高分子量になると酸価が 30~300 範囲内のものが好ましく、カルボキシル基は 1 分子あたり 2 個以上必要となる。

【0008】本発明の樹脂組成物の合成方法としては、分子内にカルボキシル基を有する樹脂に 0.5~5 重量%の水と付加させたい 2 価の金属の酸化物あるいは水酸化物を添加し、50~200℃の温度で 1~20 時間反応させる。系が水の存在によって濁るようである場合、最小限度の極性溶剤を添加する必要がある。極性溶剤としては、例えば、n-ブタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル系溶剤；セロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテル系溶剤などが挙げられる。最初は粉末状の金属化合物が溶解しないが、反応が進むにしたがって系は透明になる。

【0009】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。

【0010】実施例 1

アクリル酸 7.2 重量部、メチルメタクリレート 50 重量部及びエチルアクリレート 42.8 重量部からなる数平均分子量 10,000 の共重合体の 50 重量%酢酸ブチル溶液に、酸化亜鉛 8 g、ブタノール 5 g および水 1 g を添加し、120℃で 10 時間反応させて固形分 49.2 重量%の透明な樹脂溶液を得た。IR によると、1630  $\text{cm}^{-1}$  に亜鉛カルボキシレート吸収が大きく現れていた。

【0011】実施例 2

アジピン酸/ネオペンチルグリコール/トリメチロールプロパンからなる末端に水酸基を有するポリエステル樹脂 100 g に無水コハク酸を付加して数平均分子量 3,500、酸価 56 のポリエステル樹脂を得た。この樹脂にセロソルブ 100 g、水酸化カルシウム 2 g および水 2 g を添加し、100℃で 10 時間反応させて固形分 50.0 重量%の透明な樹脂溶液を得た。IR によると、1560  $\text{cm}^{-1}$  にカルシウムカルボキシレート吸収が大きく現れていた。

【0012】応用例

実施例 1 および 2 によって得られた樹脂溶液をアルミ板に乾燥膜厚が 100  $\mu$  になるように夫々塗布して乾燥後、駿河湾の海水中の深さ 1 m に設置した。1 夏経過後に引き上げてみると、フジツボ等の付着は全く観察されなかった。比較として、実施例 1 および 2 の金属化合物と反応する前の樹脂を塗布した板は、樹脂が溶解して消失し、そのあとに直径 0.5~3 mm のフジツボが多数付着していた。また、何も塗布していないアルミ板には直径 0.5~3 mm のフジツボが多数付着していた。

【0013】

【発明の効果】本発明により得られる樹脂は優れた防汚作用があり、防汚塗料に好適に使用できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C 08 F 8/42

C 09 D 5/16

201/02

識別記号

M H U

P Q J

P D E

庁内整理番号

F I

技術表示箇所